



3

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :  A61K 7/00		A2	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/04750  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 4. Februar 1999 (04.02.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/04482  (22) Internationales Anmeldedatum: 20. Juli 1998 (20.07.98)		(81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(30) Prioritätsdaten: 197 31 529.1 23. Juli 1997 (23.07.97) DE		Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>	
(71) Anmelder ( <i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i> ): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder ( <i>nur für US</i> ): BLANKENBURG, Rainer [DE/DE]; Sudermannstrasse 6, D-67061 Ludwigshafen (DE). DIEING, Reinhold [DE/DE]; Drosselstrasse 5 A, D-67105 Schifferstadt (DE). MÜLLER, Wolfgang [DE/DE]; Martin-Schongauer-Strasse 4c, D-67227 Frankenthal (DE). SANNER, Axel [DE/DE]; Lorscher Ring 2c, D-67227 Frankenthal (DE). SCHEHLMANN, Volker [DE/DE]; Feuerbachstrasse 8a, D-67354 Römerberg (DE). ZEITZ, Katrin [DE/DE]; Bergstrasse 13d, D-67067 Ludwigshafen (DE).			
(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).			

(54) Title: USE OF POLYMERS CONTAINING POLYSILOXANE FOR COSMETIC FORMULATIONS

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON POLYSILOXANHALTIGEN POLYMEREN FÜR KOSMETISCHE FORMULIERUNGEN

## (57) Abstract

The invention relates to a method for producing polymers which are water-soluble or water-dispersible or which, if they consist of monomers with neutralizable radicals, are water-soluble or water-dispersible in the neutralized form, by radically polymerizing a) ethylenically unsaturated monomers in the presence of b) silicone derivatives containing polyalkyleneoxide.

## (57) Zusammenfassung

Verfahren zur Herstellung von Polymeren, die wasserlöslich oder wasserdispergierbar sind oder die, für den Fall, daß sie aus Monomeren mit neutralisierbaren Resten bestehen, in neutralisierter Form wasserlöslich oder wasserdispergierbar sind, indem man (a) ethylenisch ungesättigte Monomere in Gegenwart von (b) polyalkylenoxid-haltigen Silikonderivaten radikalisch polymerisiert.

#### **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		

Verwendung von Polysiloxanhaltigen Polymeren für kosmetische Formulierungen

5 Beschreibung

Für die Festigung von Haarfrisuren werden seit fast 50 Jahren erfolgreich synthetische Polymere eingesetzt. Während in der Anfangszeit bevorzugt Vinyllactam-Homo- und Copolymeren zum Einsatz 10 gelangten, haben später carboxylatgruppenhaltige Polymere zunehmend an Bedeutung gewonnen. Das gewünschte Eigenschaftsprofil wie starke Festigung bei hoher Luftfeuchtigkeit, Elastizität, Auswaschbarkeit vom Haar und Verträglichkeit mit den übrigen Formulierungskomponenten werden durch Copolymerisation einer 15 Kombination von hydrophoben, elastifizierenden und carboxylgruppen enthaltenden Monomeren erzielt.

Während die obengenannten Anforderungen heute von verschiedenen Polymertypen erreicht werden, wird immer häufiger der Griff der 20 mit diesen Polymeren gefestigten Frisuren als unangenehm stumpf und "unnatürlich" empfunden. Versuche, durch Zusätze zu den Formulierungen zu einer Verbesserung zu gelangen, führten bisher nicht zu voll befriedigenden Ergebnissen: Die Zugabe üblicher Weichmacher verbessert zwar den Griff, reduziert aber gleich- 25 zeitig in vielen Fällen die Festigungswirkung. Die häufig eingesetzten Polysiloxane sind mit den polaren Polymeren nicht verträglich und verlangen oft weitere Zusätze, um überhaupt formuliert werden zu können. Entmischungen können sowohl während der Lagerung der Formulierung als auch während des Gebrauchs zu 30 Problemen führen.

Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, Polysiloxangruppen kovalent an das Festigerpolymer zu binden, um Entmischungen zu verhindern. Beispielsweise beschreibt die europäische Patent- 35 anmeldung EP 0408311 Haarpflege-Polymer aus einem Polysiloxan-gruppen-enthaltendem Monomer und üblichen hydrophilen und hydrophoben Monomeren. In den europäischen Patentanmeldungen EP 0412704 bis EP 0412707 wird vorgeschlagen, Polysiloxangruppen in Form von Makromonomeren mit Molmassen von 1000 bis 50000 mit 40 üblichen hydrophoben und hydrophilen Monomeren zu polymerisieren. Die Synthese dieser Monomeren ist außerordentlich aufwendig. Aus den Polymeren können nicht umgesetzte Makromonomere und deren unreaktive Verunreinigungen aufgrund ihres hohen Molekulargewichts kaum abgetrennt werden. Sie stellen ein toxikologisches 45 und allergenes Risiko dar. Darüber hinaus sind die erhaltenen Copolymeren, um eine gute Wirkung zu erzielen, oft nur in

Kombination mit weiteren Polymeren, Carriern und weiteren Hilfsmittel zu formulieren, wie die o.g. Patentschriften lehren.

DE 42 40 108 beschreibt polysiloxanhaltige Bindemittel, die sich 5 als schmutzabweisende Überzüge, insbesondere als anti-Graffiti-Überzüge, eignen. Diese Bindemittel sind jedoch lackartig und eignen sich nicht für kosmetische Zwecke.

DE 16 45 569 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von sili-  
10 conorganischen Ppropfmischpolymeren und deren Verwendung als Schaummassen.

Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung von Polymeren für die Haarkosmetik ohne die geschilderten Nachteile.

15

Gefunden wurde die Verwendung von Polymeren, die wasserlöslich oder wasserdispergierbar sind oder die, für den Fall, daß sie aus Monomeren mit neutralisierbaren Resten bestehen, in neutralisierter Form wasserlöslich oder wasserdispergierbar sind, die erhältlich sind indem man  
20

- (a) ethylenisch ungesättigte Monomere in Gegenwart von
- (b) polyalkylenoxid-haltigen Silikonderivaten

25 radikalisch polymerisiert, für kosmetische Formulierungen.

Mit "wasserdispergierbar" im Sinne der Erfindung sind Polymere gemeint, die im Kontakt mit Wasser innerhalb von 24 Stunden ein Fluid bilden, das ohne optische Hilfsmittel mit dem Auge keine 30 festen Partikel erkennen läßt. Zur Überprüfung, ob ein Polymer wasserdispergierbar ist, werden 100 mg des Polymers in Form eines 100 µm dicken Films in 100 ml Wasser (20°C) gegeben und auf einem handelsüblichen Schütteltisch für 24 Stunden geschüttelt. Wenn nach dem Schütteln keine festen Partikel mehr erkennbar sind, das 35 Fluid aber eine Trübung besitzt, ist das Polymer wasserdispergierbar; ohne Trübung wird es als wasserlöslich bezeichnet.

Sind die Silikonverbindungen nicht während der Polymerisation zugegen, sondern werden nach der Polymerisation eingemischt, so 40 erhält man in der Regel sehr weiche klebrige Filme, die für die erfindungsgemäßen Anwendungen in der Haarkosmetik ungeeignet sind (siehe Vergleichsbeispiele 8 und 24).

Dies deutet darauf hin, daß es während der Polymerisation 45 eventuell zu einer Propfung der Polymerisate auf die Silikonverbindungen kommen kann, und dies zu den guten Filmeigenschaften wie Klebfreiheit, hohe Oberflächenglättung und Härte beiträgt. Es

sind jedoch auch andere Mechanismen als Propfung vorstellbar, durch die die erfindungsgemäßen Polymere zu ihren vorteilhaften Eigenschaften kommen.

- 5 Als geeignete polymerisierbare Monomere (a) können bevorzugt ethylenisch ungesättigte Monomere verwendet werden. Dabei kann entweder ein einzelnes Monomer oder Kombinationen von zwei oder mehr Monomeren verwendet werden. Mit polymerisierbar ist gemeint, daß die verwendeten Monomere unter Verwendung irgendeiner konventionellen synthetischen Methode polymerisiert werden können.

Beispielsweise können dies Lösungspolymerisation, Emulsionspolymerisation, umgekehrte Emulsionspolymerisation, Suspensionspolymerisation, umgekehrte Suspensionspolymerisation oder Fällungspolymerisation sein, ohne daß die verwendbaren Methoden darauf beschränkt sind. Bei der Lösungspolymerisation kann Wasser, übliche organische Lösungsmittel oder die erfindungsgemäßen Silikonderivate selbst als Lösungsmittel verwendet werden.

- 20 Monomere die mit einer durch freie Radikale initiierten Reaktion polymerisiert werden können sind bevorzugt. Der Begriff ethylenisch ungesättigt bedeutet, daß die Monomere zumindest eine polymerisierbare Kohlenstoff-Kohlenstoff Doppelbindung besitzen, die mono-, di-, tri-, oder tetrasubstituiert sein kann.

25 Die Monomere (a) der polysiloxanhaltigen Polymere der vorliegenden Erfindung können von 50 bis 99,9 Gew.-%, bevorzugt 70 bis 99 Gew.-%, besonders bevorzugt 85 bis 98 Gew.-% ausmachen.

- 30 Die bevorzugten ethylenisch ungesättigten Monomere (a) können durch die folgende allgemeine Formel beschrieben werden:



35 wobei

X ausgewählt ist aus der Gruppe der Reste -OH, -OM, -OR<sup>8</sup>, NH<sub>2</sub>, -NHR<sup>8</sup>, N(R<sup>8</sup>)<sub>2</sub>;

40 M ist ein Kation ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>++</sup>, Ca<sup>++</sup>, Zn<sup>++</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Alkylammonium, Dialkylammonium, Trialkylammonium und Tetraalkylammonium;

die Reste R<sup>8</sup> können identisch oder verschieden ausgewählt werden  
45 aus der Gruppe bestehend aus -H, C1-C40 linear- oder verzweigt-kettige Alkylreste, N,N-Dimethylaminoethyl, 2-Hydroxyethyl,

2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, Hydroxypropyl, Methoxypropyl oder Ethoxypropyl.

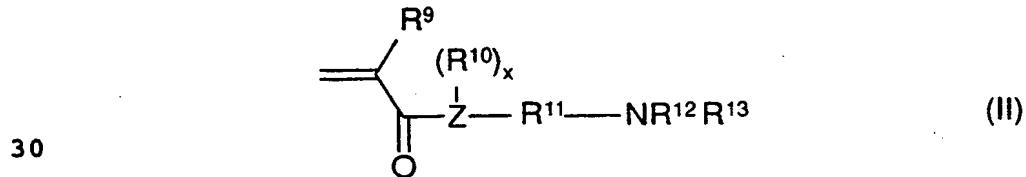
R<sup>7</sup> und R<sup>6</sup> sind unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe 5 bestehend aus: -H, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> linear- oder verzweigtkettige Alkylketten, Methoxy, Ethoxy, 2-Hydroxyethoxy, 2-Methoxyethoxy und 2-Ethoxyethyl.

Repräsentative aber nicht limitierende Beispiele von geeigneten 10 Monomeren (a) sind zum Beispiel Acrylsäure und deren Salze, Ester und Amide. Die Salze können von jedem beliebigen nicht toxischen Metall, Ammonium oder substituierten Ammonium-gegenionen abgeleitet sein.

15 Die Ester können abgeleitet sein von C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub> linearen, C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub> verzweigtkettigen, oder C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub> carbocyclischen Alkoholen, von mehrfachfunktionellen Alkoholen mit 2 bis etwa 8 Hydroxylgruppen wie Ethylenglycol, Hexylenglycol, Glycerin, und 1,2,6-Hexantriol, von Aminoalkoholen oder von Alkoholethern wie Methoxyethanol und 20 Ethoxyethanol oder Polyethylenglykolen.

Ferner eignen sich N,N-Dialkylaminoalkylacrylate- und methacrylate und N-Dialkylaminoalkylacryl- und -methacrylamide der allgemeinen Formel (II)

25



mit R<sup>9</sup> = H, Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen,

R<sup>10</sup> = H, Methyl,

35 R<sup>11</sup> = Alkylen mit 1 bis 24 C-Atomen, optional substituiert durch Alkyl,

R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> = C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub> Alkylrest,

Z = Stickstoff für x = 1 oder Sauerstoff für x = 0

40 Die Amide können unsubstituiert, N-Alkyl oder N-alkylamino monosubstituiert, oder N,N-dialkylsubstituiert oder N,N-dialkylamino disubstituiert, worin die Alkyl- oder Alkylaminogruppen von C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub> linearen, C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub> verzweigtkettigen, oder C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub> carbocyclischen Einheiten abgeleitet sind. Zusätzlich können die 45 Alkylaminogruppen quarternisiert werden.

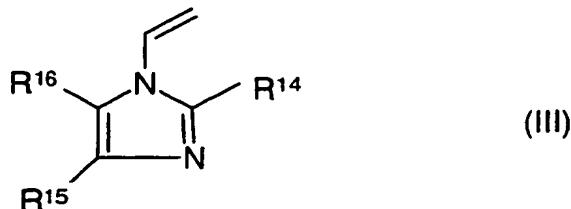
Bevorzugte Monomere der Formel II sind N,N-Dimethylaminomethyl-(meth)acrylat, N,N-Diethylaminomethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminoethyl(meth)acrylat.

- 5 Ebenfalls verwendbare Monomere (a) sind substituierte Acrylsäuren sowie Salze, Ester und Amide davon, wobei die Substituenten an den Kohlenstoffatomen in der zwei oder drei Position der Acrylsäure stehen, und unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus C1-C4 Alkyl, -CN, COOH besonders bevorzugt
- 10 Methacrylsäure, Ethacrylsäure und 3-Cyanoacrylsäure. Diese Salze, Ester und Amide dieser substituierten Acrylsäuren können wie oben für die Salze, Ester und Amide der Acrylsäure beschrieben ausgewählt werden.
- 15 Andere geeignete Monomere (a) sind Vinyl- und Allylester von C1-C40 linearen, C3-C40 verzweigtketten oder C3 - C40 carbocyclische Carbonsäuren (z.B.: Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylneononanoat, Vinylneoundekansäure oder t-Butyl-benzoësäure-vinylester); Vinyl- oder Allylhalogenide, bevorzugt Vinylchlorid und
- 20 Allylchlorid, Vinylether, bevorzugt Methyl-, Ethyl-, Butyl-, oder Dodecylvinylether, Vinylformamid, Vinylmethylacetamid, Vinylamin; Vinyllactame, bevorzugt Vinylpyrrolidon und Vinylcaprolactam, Vinyl- oder Allyl-substituierte heterocyclische Verbindungen, bevorzugt Vinylpyridin, Vinyloxazolin und Allylpyridin.

25

Weiterhin sind N-Vinylimidazole der allgemeinen Formel III geeignet, worin R<sup>14</sup> bis R<sup>16</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder Phenyl steht:

30



35

Weitere geeignete Monomere (a) sind Diallylamine der allgemeinen Formel (IV)

40



mit R<sup>17</sup>= C1 bis C24 Alkyl

45

Weitere geeignete Monomere (a) sind Vinylidenchlorid; und Kohlenwasserstoffe mit mindestens einer Kohlenstoff-Kohlenstoff Doppelbindung, bevorzugt Styrol, alpha-Methylstyrol, tert.-Butylstyrol, Butadien, Isopren, Cyclohexadien, Ethylen, Propylen, 1-Buten, 5 2-Buten, Isobutylene, Vinyltoluol, sowie Mischungen dieser Monomere.

Besonders geeignete Monomere (a) sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethylacrylsäure, Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, 10 n-Butylacrylat, iso-Butylacrylat, t-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Decylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Propylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, iso-Butylmethacrylat, t-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Decylmethacrylat, Methylethacrylat, Ethylethacrylat, n-Butylethacrylat, iso-Butylethacrylat, 15 ethacrylat, t-Butyl-ethacrylat, 2-Ethylhexylethacrylat, Decyl-ethacrylat, 2,3-Dihydroxypropylacrylat, 2,3-Dihydroxypropylmethacrylat, 2-Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylate, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Methoxyethyl-acrylat, 2-Methoxyethylmethacrylat, 2-Methoxyethylmethacrylat, 20 2-Ethoxyethylmethacrylat, 2-Ethoxyethylmethacrylat, Hydroxypropyl-methacrylate, Glycerylmonoacrylat, Glycerylmonomethacrylat, Poly-alkylenglykol(meth)acrylate, ungesättigte Sulfonsäuren wie zum Beispiel Acrylamidopropansulfonsäure;

25 Acrylamid, Methacrylamid, Ethacrylamid, N-Methylacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N-Ethylacrylamid, N-Isopropylacrylamid, N-Butylacrylamid, N-t-Butylacrylamid, N-Octylacrylamid, N-t-Octylacrylamid, N-Octadecylacrylamid, N-Phenylacrylamid, N-Methylmethacrylamid, N-Ethylmethacrylamid, N-Dodecylmethacryl-amid, 30 1-Vinylimidazol, 1-Vinyl-2-methylimidazol, N,N-Dimethyl-aminomethyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminomethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminoethyl(meth)-acrylat, N,N-Dimethylaminobutyl(meth)acrylat, N,N-Diethylamino-butyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminohexyl(meth)acrylat, N,N-Di-35 methylaminoctyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminododecyl(meth)-acrylat, N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamid, N-[3-(dimethylamino)propyl]acrylamid, N-[3-(dimethylamino)butyl]meth-acrylamid, N-[8-(dimethylamino)octyl]methacrylamid, N-[12-(dimethylamino)dodecyl]methacrylamid, N-[3-(diethylamino)propyl]-methacrylamid, N-[3-(diethylamino)propyl]acrylamid;

Maleinsäure, Fumarsäure, Maleinsäureanhydrid und seine Halbester, Crotonsäure, Itaconsäure, Diallyldimethylammoniumchlorid, Vinyl-ether (zum Beispiel: Methyl-, Ethyl-, Butyl-, oder Dodecylvinyl-45 ether), Vinylformamid, Vinylmethylacetamid, Vinylamin; Methyl-

vinylketon, Maleimid, Vinylpyridin, Vinylimidazol, Vinylfuran, Styrol, Styrolsulfonat, Allylalkohol, und Mischungen daraus.

Von diesen sind besonders bevorzugt Acrylsäure, Methacrylsäure,  
5 Maleinsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Maleinsäureanhydrid sowie dessen Halbester, Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, t-Butyl-acrylat, t-Butylmethacrylat, Isobutylacrylat, Isobutylmeth-acrylat, 2-Ethylhexylacrylat, N-t-Butylacrylamid, N-Octylacryl-amid, 2-Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxy-ethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Alkylenglykol(meth)-acrylate, ungesättigte Sulfonsäuren wie zum Beispiel Acrylamido-propansulfonsäure, Vinylpyrrolidon, Vinylcaprolactam, Vinylether (z.B.: Methyl-, Ethyl-, Butyl-, oder Dodecylvinylether), Vinyl-formamid, Vinylmethylacetamid, Vinylamin, 1-Vinylimidazol, 1-Vinyl-2-methylimidazol, N,N-Dimethylaminomethylmethacrylat und N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamid; 3-Methyl-1-vinyl-imidazoliumchlorid, 3-Methyl-1-vinylimidazoliummethylsulfat, N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat, N-[3-(dimethylamino)propyl]-  
20 methacrylamid quaternisiert mit Methylchlorid, Methylsulfat oder Diethylsulfat.

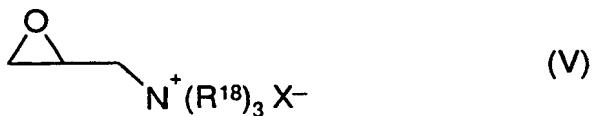
Monomere, mit einem basischen Stickstoffatom, können dabei auf folgende Weise quaternisiert werden:

25 Zur Quaternisierung der Amine eignen sich beispielsweise Alkyl-halogenide mit 1 bis 24 C-Atomen in der Alkylgruppe, z.B. Methyl-chlorid, Methylbromid, Methyliodid, Ethylchlorid, Ethylbromid, Propylchlorid, Hexylchlorid, Dodecylchlorid, Laurylchlorid und  
30 Benzylhalogenide, insbesondere Benzylchlorid und Benzylbromid. Weitere geeignete Quaternierungsmittel sind Dialkylsulfate, insbesondere Dimethylsulfat oder Diethylsulfat. Die Quaternierung der basischen Amine kann auch mit Alkylenoxiden wie Ethylenoxid oder Propylenoxid in Gegenwart von Säuren durchgeführt werden.  
35 Bevorzugte Quaternierungsmittel sind: Methylchlorid, Dimethyl-sulfat oder Diethylsulfat.

Die Quaternisierung kann vor der Polymerisation oder nach der Polymerisation durchgeführt werden.

40 Außerdem können die Umsetzungsprodukte von ungesättigten Säuren, wie z.B. Acrylsäure oder Methacrylsäure, mit einem quaternierten Epichlorhydrin der allgemeinen Formel (V) eingesetzt werden ( $R^{18} = C\ 1$  bis  $C\ 40$  Alkyl).

45



5

Beispiele hierfür sind zum Beispiel: (Meth)acryloyloxyhydroxy-propyltrimethylammoniumchlorid und (Meth)acryloyloxyhydroxy-propyltriethylammoniumchlorid

10

Die basischen Monomere können auch kationisiert werden, indem sie mit Mineralsäuren, wie z.B. Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure, Iodwasserstoffsäure, Phosphorsäure oder Salpetersäure, oder mit organischen Säuren, wie z.B. Ameisen-  
15 säure, Essigsäure, Milchsäure, oder Citronensäure, neutralisiert werden.

Zusätzlich zu den oben genannten Monomeren können als Monomere  
(a) sogenannte Makromonomere wie zum Beispiel silikonhaltige  
20 Makromonomere mit ein oder mehreren radikalisch polymerisierbaren Gruppen oder Alkyloxazolinmakromonomere eingesetzt werden wie sie zum Beispiel in der EP 408 311 beschrieben sind.

Des weiteren können fluorhaltige Monomere wie sie beispielsweise  
25 in der EP 558423 beschrieben sind, vernetzend wirkende oder das Molekulargewicht regelnde Verbindungen in Kombination oder alleine eingesetzt werden.

Als Regler können die üblichen dem Fachmann bekannten Ver-  
30 bindungen wie zum Beispiel Schwefelverbindungen (z.B.: Mercapto-ethanol, 2-Ethylhexylthioglykolat, Thioglykolsäure oder Dodecyl-mercaptan) sowie Tribromchlormethan oder andere Verbindungen die regelnd auf das Molekulargewicht der erhaltenen Polymerisate wirken, verwendet werden.

35

Es können gegebenenfalls auch thiolgruppenhaltige Silikon-verbindungen eingesetzt werden.

Bevorzugt werden silikonfreie Regler eingesetzt.

40 Als vernetzende Monomere können Verbindungen mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen eingesetzt werden wie zum Beispiel Ester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, wie Acrylsäure oder Methacrylsäure und mehrwertigen Alkoholen, Ether von mindestens zweiwertigen Alkoholen wie zum Beispiel  
45 Vinylether oder Allyl ether. Außerdem geeignet sind geradkettige oder verzweigte, lineare oder cyclische aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, die über mindestens zwei Doppel-

bindungen verfügen, welche bei den aliphatischen Kohlenwasserstoffen nicht konjugiert sein dürfen. Ferner geeignet sind Amide der Acryl- und Methacrylsäure und N-Allylamine von mindestens zweiwertigen Aminen wie zum Beispiel (1,2-Diaminoethan, 1,3-Diaminopropan). Ferner sind Triallylamin oder entsprechende Ammoniumsalze, N-Vinylverbindungen von Harnstoffderivaten, mindestens zweiwertigen Amiden, Cyanuraten oder Urethanen. Weitere geeignete Vernetzer sind Divinyldioxan, Tetraallylsilan oder Tetravinylsilan.

10

Besonders bevorzugte Vernetzer sind beispielsweise Methylenbisacrylamid, Triallylamin und Triallylammoniumsalze, Divinylimidazol, N,N'-Divinylethylenharnstoff, Umsetzungsprodukte mehrwertiger Alkohole mit Acrylsäure oder Methacrylsäure, Methacrylsäureester und Acrylsäureester von Polyalkylenoxiden oder mehrwertigen Alkoholen die mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und/oder Epichlorhydrin umgesetzt worden sind.

Bei der Polymerisation der Monomeren (a) können gegebenenfalls auch andere Polymere wie zum Beispiel Polyamide, Polyurethane, Polyester, Homo- und Copolymeren von ethylenisch ungesättigten Monomeren zugegen sein. Beispiele für solche zum Teil auch in der Kosmetik eingesetzten Polymeren sind die unter den Handelsnamen bekannten Polymere Amerhold™, Ultrahold™, Ultrahold Strong™, Luviflex™ VBM, Luvimer™, Acronal™, Acudyne™, Stepanhold™, Lovocryl™, Versatyl™, Amphomer™ oder Eastma AQ™.

Solche oder andere Polymere können auch nach der Polymerisation den erfindungsgemäßen Polymerzubereitungen beigemischt werden.

30

Die erfindungsgemäßen Monomere A können, sofern sie ionisierbare Gruppen enthalten, vor oder nach der Polymerisation, zum Teil oder vollständig mit Säuren oder Basen neutralisiert werden um so zum Beispiel die Wasserlöslichkeit oder -dispergierbarkeit auf ein gewünschtes Maß einzustellen.

Als Neutralisationsmittel für Säuregruppen tragende Monomere können zum Beispiel Mineralbasen wie Natriumcarbonat, Alkali-hydroxide sowie Ammoniak, organische Basen wie Aminoalkohole speziell 2-Amino-2-Methyl-1-Propanol, Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Triisopropanolamin, Tri[(2-hydroxy)1-Propyl] amin, 2-Amino-2-Methyl-1,3-Propandiol, 2-Amino-2-hydroxy-methyl-1,3-Propandiol sowie Diamine wie zum Beispiel Lysin verwendet werden.

Als Neutralisationsmittel für kationisierbare Gruppen tragende Monomere können zum Beispiel Mineralsäuren wie Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure, sowie organische Säuren wie

10

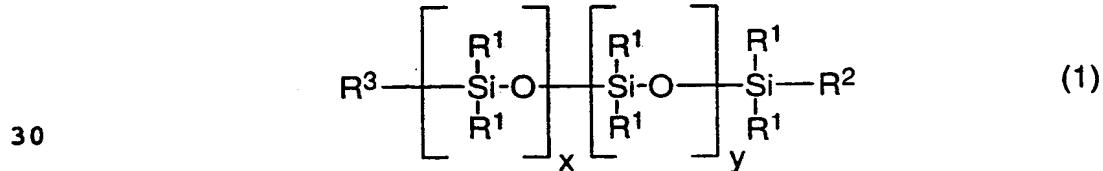
Carbonsäuren, Milchsäure, Zitronensäure oder andere eingesetzt werden.

Es können weiterhin Hilfsstoffe wie Weichmacher, Filmbildhilfsmittel, Pigmente, Parfums oder andere, alleine oder in Kombination, bei der Polymerisation anwesend sein und/oder nach der Polymerisation zugefügt werden.

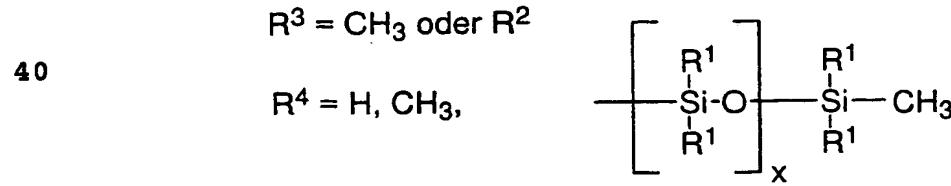
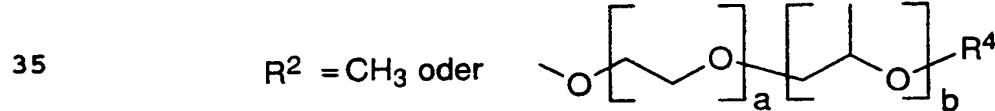
Bei Verwendung der erfindungsgemäßen Polymere in der Haar-  
kosmetik, speziell bei der Verwendung als Festiger, ist es vorteilhaft die Glastemperatur der Polymerisate durch geeignete Kombination von ethylenisch ungesättigten Monomeren auf Werte größer 20 °C einzustellen.

Geeignete Silikonderivate (b) sind die unter dem INCI Namen Dimethicone Copolyole oder Silikontenside bekannten Verbindungen wie zum Beispiel die unter den Markennamen Abil® (der Fa. T. Goldschmidt), Alkasil® (der Fa. Rhône-Poulenc), Silicone Polyol Copolymer® (der Fa Genesee), Belsil® (der Fa. Wacker), Silwet® (der Fa. Witco, Greenwich, CT, USA) oder Dow Corning (der Fa. Dow Corning) erhältlich. Diese beinhalten Verbindungen mit den CAS-Nummern 64365-23-7; 68937-54-2; 68938-54-5; 68937-55-3.

Besonders geeignete Monomere (b) sind solche, die die folgenden Strukturelemente enthalten:

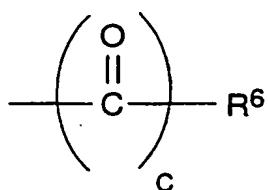


wobei:



45

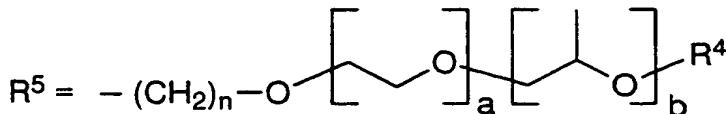
5



R<sup>6</sup> ein organischer Rest aus 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, der Amino-, Carbonsäure- oder Sulfonatgruppen enthalten kann oder für den Fall c=O, auch das Anion einer anorganischen Säure bedeutet,

und wobei die Reste R<sup>1</sup> identisch oder unterschiedlich sein können, und entweder aus der Gruppe der aliphatischen Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen stammen, cyclische aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 3 bis 20 C-Atomen sind, aromatischer Natur oder gleich R<sub>5</sub> sind, wobei:

20



mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> oder R<sup>3</sup> ein polyalkylenoxidhaltiger Rest nach obengenannter Definition ist, und n eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist,  
25 x und y ganze Zahlen derart sind, daß das Molekulargewicht des Polysiloxan-Blocks zwischen 300 und 30000 liegt,  
a,b ganze Zahlen zwischen 0 und 50 sein können mit der Maßgabe, daß die Summe aus a und b größer als 0 ist, und C 0 oder 1 ist.

30 Bevorzugte Reste R<sup>2</sup> und R<sup>5</sup> sind solche, bei denen die Summe aus a+b zwischen 5 und 30 beträgt.

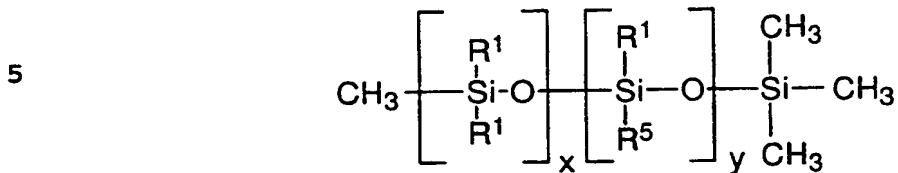
Bevorzugt werden die Gruppen R<sup>1</sup> aus der folgenden Gruppe ausgewählt: Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Isobutyl, Pentyl, Isopentyl, 35 Hexyl, Octyl, Decyl, Dodecyl und Octadecyl, cycloaliphatische Reste, speziell Cyclohexyl, aromatische Gruppen, speziell Phenyl oder Naphthyl, gemischt aromatisch-aliphatische Reste wie Benzyl oder Phenylethyl sowie Toly1 und Xylyl und R<sup>5</sup>.

40 Besonders geeignete Reste R<sup>4</sup> sind solche, bei denen im Falle von R<sup>4</sup> = -(CO)<sub>c</sub>-R<sup>6</sup> R<sup>6</sup> ein beliebiger Alkyl-, Cycloalkyl oder Arylrest bedeutet, der zwischen 1 und 40 C-Atomen besitzt und der weitere ionogene Gruppen wie NH<sub>2</sub>, COOH, SO<sub>3</sub>H tragen kann.

45 Bevorzugte anorganische Reste R<sup>6</sup> sind, für den Fall c=O, Phosphat und Sulfat.

## 12

Besonders bevorzugte Silikonderivate (b) sind solche, der allgemeinen Struktur:



- 10 Die Silikonderivate (b) sind in der Regel in Mengen von 0,1-50, bevorzugt von 1-20, besonders bevorzugt von 2-15 Gew.-% in dem erfindungsgemäßen Polymerisat enthalten.

Besonders geeignete Polymere sind solche, die wasserlöslich sind  
 15 oder deren Wasserdispergierbarkeit so groß ist, daß sie in einem Lösungsmittelgemisch Wasser:Ethanol = 50:50 (Vol.-%:Vol.-%) in einer Menge von mehr als 0,1 g/l, bevorzugt mehr als 0,2 g/L, löslich sind.

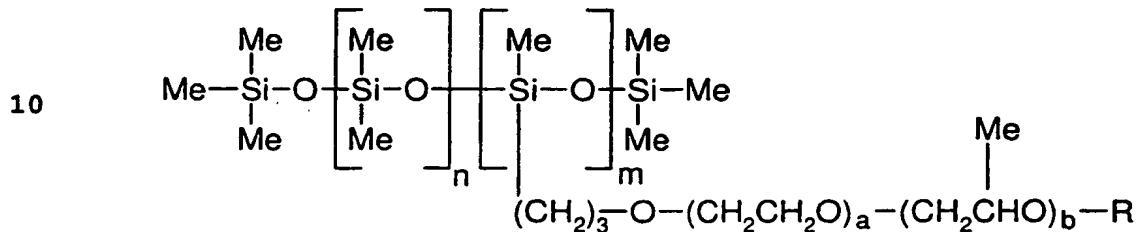
- 20 Für den Fall, daß die Polymere aus Monomeren bestehen, die neutralisierbare Reste tragen, sind solche Polymere bevorzugt, die in der neutralisierten Form in einem Lösungsmittelgemisch Wasser:Ethanol = 50:50 (Vol.-%:Vol.-%) in einer Menge von mehr als 0,1 g/l, bevorzugt mehr als 0,2 g/L, löslich sind.

25 Die erfindungsgemäßen Polymere eignen sich zur Verwendung als Wirkstoffe in kosmetischen Zubereitungen, seien es hautkosmetische Zubereitungen wie Flüssigseifen, Körperlotionen, Rasierwasser, Gesichtswasser, Deodorantien und andere kosmetische Lotionen  
 30 oder, vor allem haarkosmetische Zubereitungen wie Haarkuren, Haarlotionen, Haarspülungen, Haaremulsionen, Spitzenfluids, Egalisierungsmittel für Dauerwellen, Hot-Oil-Treatment-Präparate, Conditioner, Festigerlotionen oder Haarsprays. Je nach Anwendungsgebiet können die haarkosmetischen Zubereitungen als Spray,  
 35 Schaum, Gel, Gelspray, Lotion oder Mousse appliziert werden.

Die erfindungsgemäßen Mischungen können mit den für Kosmetik-präparaten üblichen Hilfsmitteln wie Parfümöl, Emulgatoren, Konservierungsmittel, Pflegestoffe wie Panthenol, Collagen,  
 40 Vitamine, Eiweißhydrolysate, Stabilisatoren, pH-Wert Regulatoren, Farbstoffe, Lösemitteln, Treibgasen und weiteren üblichen Additiven zu Gelen, Sprays, Lotionen oder Schäumen verarbeitet werden.

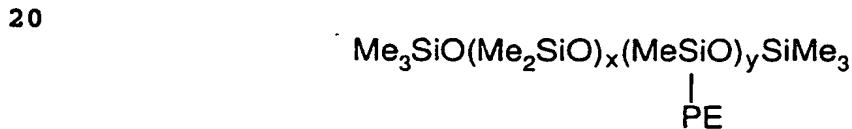
## Beispiele

Die in den Beispielen verwendeten Silikontenside Wacker Belsil™ DMC 6031 und 6032 sind erhältlich bei der Fa. Wacker Chemie GmbH, München und haben die folgende allgemeine Struktur:



15 mit R = H, -CO-CH<sub>3</sub>

Die Silikontenside Silwet™ 7600, 7604 und 7605 sind erhältlich von der Firma Witco Corporation, Greenwich, CT, USA und weisen die folgende allgemeine Struktur auf:



25 PE = -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O(EO)<sub>m</sub>(PO)<sub>n</sub>Z  
Z = Wasserstoff- oder Alkylradikal

Die Silikontenside Dow Corning 190 Surfactant™ sind erhältlich 30 von der Firma Dow Corning Corporation, Midland, MI, USA.

Weitere Silikonderivate (b) können nach dem Fachmann geläufigen Verfahren hergestellt werden, wie sie beispielsweise in EP 775 717 beschrieben sind.

35 Beispiele 1-7

Zu einer gerührten Vorlage werden 50 g Zulauf 1 und 3,75 g Zulauf 2 getropft. Die Mischung wird dann auf 78°C erhitzt. Danach werden 40 innerhalb 1,5 h der Rest von Zulauf 1 und von Zulauf 2 zuge-tropft. Die Mischung wird weitere 2 h gerührt. Danach wird Zulauf 3 innerhalb von 15 min. zugetropft und noch 3 h bei 78°C gerührt.

## Beispiel 1

45 Vorlage: 175 g Ethanol, 7,5 g Dow Corning 190™

## 14

Zulauf 1: 251 g t-Butylacrylat, 86 g Methacrylsäure, 37 g Ethyl-acrylat, 75 g Ethanol  
Zulauf 2: 2 g t-Butyl-perpivalat, 100 g Ethanol  
Zulauf 3: 1,5 g t-Butyl-perpivalat, 57 g Ethanol

5

## Beispiel 2

Vorlage: 175 g Ethanol, 18,75 g Dow Corning 190™  
Zulauf 1: 251 g t-Butylacrylat, 86 g Methacrylsäure, 37 g Ethyl-acrylat, 75 g Ethanol  
10 Zulauf 2: 2 g t-Butyl-perpivalat, 100 g Ethanol  
Zulauf 3: 1,5 g t-Butyl-perpivalat, 57 g Ethanol

## Beispiel 3

15

Vorlage: 175 g Ethanol, 37,5 g Dow Corning 190™  
Zulauf 1: 251 g t-Butylacrylat, 86 g Methacrylsäure, 37 g Ethyl-acrylat, 75 g Ethanol  
Zulauf 2: 2 g t-Butyl-perpivalat, 100 g Ethanol  
20 Zulauf 3: 1,5 g t-Butyl-perpivalat, 57 g Ethanol

## Beispiel 4

Vorlage: 175 g Ethanol, 18,75 g Belsil DMC 6031™  
25 Zulauf 1: 251 g t-Butylacrylat, 86 g Methacrylsäure, 37 g Ethyl-acrylat, 75 g Ethanol  
Zulauf 2: 2 g t-Butyl-perpivalat, 100 g Ethanol  
Zulauf 3: 1,5 g t-Butyl-perpivalat, 57 g Ethanol

## 30 Beispiel 5

Vorlage: 175 g Ethanol, 37,5 g Belsil DMC 6031™  
Zulauf 1: 279 g t-Butylacrylat, 96 g Methacrylsäure, 75 g Ethanol  
Zulauf 2: 2 g t-Butyl-perpivalat, 100 g Ethanol  
Zulauf 3: 1,5 g t-Butyl-perpivalat, 57 g Ethanol

35

## Beispiel 6

Vorlage: 175 g Ethanol, 37,5 g Belsil DMC 6032™  
Zulauf 1: 300 g t-Butylacrylat, 75 g Methacrylsäure, 75 g Ethanol  
40 Zulauf 2: 2 g t-Butyl-perpivalat, 100 g Ethanol  
Zulauf 3: 1,5 g t-Butyl-perpivalat, 57 g Ethanol

## Beispiel 7

45 Vorlage: 175 g Ethanol  
Zulauf 1: 251 g t-Butylacrylat, 86 g Methacrylsäure, 37 g Ethyl-acrylat, 75 g Ethanol

## 15

Zulauf 2: 2 g t-Butyl-perpivalat, 100 g Ethanol

Zulauf 3: 1,5 g t-Butyl-perpivalat, 57 g Ethanol

## Beispiel 8

5

Nach der Polymerisation wird die Lösung des Polymeren aus Beispiel 7 mit 10 Gew. % bezogen auf das enthaltene Polymer des Silikonderivates Belsil DMC 6032™ abgemischt.

## 10 Beispiel 9

In einer Rührapparatur wurden 40 g Silwet™ L 7604 und 180 g Wasser vorgelegt. Unter Röhren im Stickstoffstrom wurde auf 60°C aufgeheizt und Zulauf 1, bestehend aus 240 g N-Vinylpyrrolidon, 15 267 g 3-Methyl-1-vinylimidazoliummethysulfat-Lösung (45 prozentig) und 0,4 g Mercaptoethanol, und Zulauf 2, bestehend aus 6 g 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid und 70 ml Wasser, innerhalb von 6 Stunden zudosiert. Anschließend wurde noch 2 Stunden bei 60°C gerührt und mit 200 g Wasser verdünnt. Man 20 erhielt eine klare, gelbliche Polymerlösung mit einem Feststoffgehalt von 41,7 % und einem K- Wert von 39 (1 %ig in 0,5 m NaCl).

## Beispiel 10

25 In einer Rührapparatur wurden 40 g Silwet™ L 7604 und 300 ml Wasser vorgelegt. Unter Röhren im Stickstoffstrom wurde auf 65°C aufgeheizt und Zulauf 1, bestehend aus 220 g N-Vinylpyrrolidon und 333 g 3-Methyl-1-vinylimidazoliumchlorid-Lösung (60 prozentig) und Zulauf 2, bestehend aus 6 g 2,2'-Azobis(2-amidino-30 propan)dihydrochlorid und 70 ml Wasser, innerhalb von 6 Stunden zudosiert. Anschließend wurde noch 2 Stunden gerührt und mit 100 g Wasser verdünnt. Man erhielt eine klare, gelbliche Polymerlösung mit einem Feststoffgehalt von 43,0 % und einem K-Wert von 44 (1 %ig in 0,5 m NaCl).

35

## Beispiel 11

In einer Rührapparatur wurden 24 g Silwet™ L 7604 und 200 ml Wasser vorgelegt. Unter Röhren im Stickstoffstrom wurde auf 65°C 40 aufgeheizt und Zulauf 1, bestehend aus 160 g N-Vinylpyrrolidon, 80 g Methacryloxyethyl-N-dimethyl-N-ethylammonium-ethylysulfat und 300 g Wasser, und Zulauf 2, bestehend aus 1,3 g 2,2'-Azobis-(2-amidinopropan)dihydrochlorid und 100 g Wasser, innerhalb von 6 Stunden zudosiert. Anschließend wurde noch 2 Stunden gerührt 45 und mit 300 g Wasser verdünnt. Man erhielt eine klare, gelbliche

Polymerlösung mit einem Feststoffgehalt von 22,4 % und einem K-Wert von 85 (1 %ig in 0,5 m NaCl).

Beispiele 12 und 13

5

In einer Mischung aus 1,4 g Mercaptoethanol, 5,8 g einer Polyacrylsäure (erhältlich unter der Bezeichnung Sokalan PA 110 S von der Firma BASF-AG) werden 306 g N-t-Butyl-acrylamid, 234 g Ethylacrylat, 60 g Acrylsäure und 60 g eines Dimethiconcopolyols suspendiert. Zu der so erhaltenen Suspension werden nach Aufheizen auf 75°C 1,2 g t-Butyl-peroatoat gegeben. Nach 30 bzw. 45 min wird jeweils ein weiteres Gramm t-Butyl-peroatoat zugegeben. Nach folgenden Zeiten wird weiterer Initiator zugegeben: 1 h: 1 g bei 80°C; 1,5 h: 1 g; 2 h: 1 g bei 90°C; 3 h: 2,7 g; nach 4,5 und 6 h je 1 g. Dann wird noch 1 h nachpolymerisiert.

Als Dimethiconpolyole wurden verwendet:

Beispiel 12: Wacker Belsil DMC 6031

20 Beispiel 13a: Wacker Belsil DMC 6032

Beispiel 13b: Witco Silwet® L-7500

Beispiel 14 (Vergleichsbeispiel)

25 In einer Mischung aus 1,4 g Mercaptoethanol, 5,8 g einer Polyacrylsäure (erhältlich unter der Bezeichnung Sokalan PA 110 S von der Firma BASF-AG) werden 306 g N-t-Butyl-acrylamid, 234 g Ethylacrylat und 60 g Acrylsäure suspendiert. Zu der so erhaltenen Suspension werden nach Aufheizen auf 75°C 1,2 g t-Butyl-peroatoat gegeben. Nach 30 bzw. 45 min wird jeweils ein weiteres Gramm t-Butyl-peroatoat zugegeben. Nach folgenden Zeiten wird weiterer Initiator zugegeben: 1 h: 1 g bei 80°C; 1,5 h: 1 g; 2 h: 1 g bei 90°C; 3h: 2,7 g; nach 4,5 und 6h je 1 g. Dann wird noch 1 h nachpolymerisiert.

35

Beispiel 15

Ein Gemisch aus 744 g Wasser, 0,25 g Natrium-Laurylsulfat und 70 g Zulauf 1 wird auf 40°C aufgeheizt. Dann werden 16 g einer 40 7 %igen wäßrigen Natrium-Persulfat Lösung zugegeben. Danach wird die Mischung auf 80°C aufgeheizt und Zulauf 1 während zwei Stunden zudosiert. Dann werden 178 g Wasser zugegeben, und es werden zwei Stunden bei 80°C nachpolymerisiert.

45 Zulauf 1: 300 g Wasser

2 g Natrium-Laurylsulfat

15,7 g Silikoncopolyol (Silwet L7605)

## 17

470 g tert. Butylacrylat  
70 g Ethylacrylat  
161 g Methacrylsäure  
3 g Ethyl-hexylthioglykolat

5

## Beispiel 16

Ein Gemisch aus 744 g Wasser, 0,25 g Natrium-Laurylsulfat und 70 g Zulauf 1 wird auf 40°C aufgeheizt. Dann werden 16 g einer 7 % igen wäßrigen Natrium-Persulfat Lösung zugegeben. Danach wird die Mischung auf 80°C aufgeheizt und Zulauf 1 während zwei Stunden zudosiert. Dann werden 178 g Wasser zugegeben, und es werden zwei Stunden bei 80°C nachpolymerisiert.

15 Zulauf 1: 300 g Wasser  
2 g Natrium-Laurylsulfat  
15,7 g PEO(20)-Sorbitanmonooleat  
422 g tert. Butylacrylat  
63 g Ethylacrylat  
20 145 g Methacrylsäure  
3 g Ethyl-hexylthioglykolat  
70 g Silikoncopoloyol (Silwet™ L7605)

## Beispiel 17

25 Ein Gemisch aus 744 g Wasser, 0,25 g Natrium-Laurylsulfat und 70 g Zulauf 1 wird auf 40°C aufgeheizt. Dann werden 16 g einer 7 % igen wäßrigen Natrium-Persulfat Lösung zugegeben. Danach wird die Mischung auf 80°C aufgeheizt und Zulauf 1 während zwei Stunden 30 zudosiert. Dann werden 178 g Wasser zugegeben, und es werden zwei Stunden bei 80°C nachpolymerisiert.

Zulauf 1: 300 g Wasser  
2 g Natrium-Laurylsulfat  
35 15,7 g Silikoncopoloyol (Silwet™ L7600)  
470 g tert. Butylacrylat  
70 g Ethylacrylat  
161 g Methacrylsäure  
3 g Ethyl-hexylthioglykolat  
40

## Beispiel 18

Ein Gemisch aus 744 g Wasser, 0,25 g Natrium-Laurylsulfat und 70 g Zulauf 1 wird auf 40°C aufgeheizt. Dann werden 16 g einer 7 % 45 igen wäßrigen Natrium-Persulfat Lösung zugegeben. Danach wird die Mischung auf 80°C aufgeheizt und Zulauf 1 während zwei Stunden

## 18

zudosiert. Dann werden 178 g Wasser zugegeben, und es werden zwei Stunden bei 80°C nachpolymerisiert.

Zulauf 1: 300 g Wasser

5           2 g Natrium-Laurylsulfat  
         15,7 g PEO(20)-Sorbitanmonooleat  
         422 g tert. Butylacrylat  
         63 g Ethylacrylat  
         145 g Methacrylsäure  
10          3 g Ethyl-hexylthioglykolat  
         70 g Silikoncopoloyol (Silwet™ L7605)

## Beispiel 19

15 Ein Gemisch aus 744 g Wasser, 0,25 g Natrium-Laurylsulfat und 70 g Zulauf 1 wird auf 40°C aufgeheizt. Dann werden 16 g einer 7 % igen wäßrigen Natrium-Persulfat Lösung zugegeben. Danach wird die Mischung auf 80°C aufgeheizt und Zulauf 1 während zwei Stunden zudosiert. Dann werden 178 g Wasser zugegeben, und es werden zwei 20 Stunden bei 80°C nachpolymerisiert.

Zulauf 1: 300 g Wasser

25           2 g Natrium-Laurylsulfat  
         15,7 g PEO(20)-Sorbitanmonooleat (Tween 80)  
         422 g tert. Butylacrylat  
         63 g Ethylacrylat  
         145 g Methacrylsäure  
         3 g Ethyl-hexylthioglykolat  
         70 g Silikoncopoloyol (Silwet™ L7600)

30

## Beispiel 20 (Vergleichsbeispiel)

Ein Gemisch aus 744 g Wasser, 0,25 g Natrium-Laurylsulfat und 70 g Zulauf 1 wird auf 40°C aufgeheizt. Dann werden 16 g einer 7 % 35 igen wäßrigen Natrium-Persulfat Lösung zugegeben. Danach wird die Mischung auf 80°C aufgeheizt und Zulauf 1 während zwei Stunden zudosiert. Dann werden 178 g Wasser zugegeben, und es werden zwei Stunden bei 80°C nachpolymerisiert.

40 Zulauf 1: 300 g Wasser

2 g Natrium-Laurylsulfat  
15,7 g PEO(20)-Sorbitanmonooleat (Tween 80)  
470 g tert. Butylacrylat  
70 g Ethylacrylat  
45          161 g Methacrylsäure  
         3 g Ethyl-hexylthioglykolat

## Beispiel 21

Eine Mischung aus 100 g Vinylcaprolactam, 100 g Ethanol, 100 g Dimethiconcopolyol (Wacker Belsil™ DMC 6031) und 0,75 g t-Butylperpivalat werden in einem mit Stickstoff gespülten geschlossenen Kessel auf 70°C aufgeheizt. Dann wird Zulauf 1 innerhalb von 3 h und Zulauf 2 innerhalb 4 h zudosiert. Nach dem Ende von Zulauf 1 wird 1 h nachpolymerisiert. Dann wird Zulauf 3 zugegeben und auf 130°C unter Druck aufgeheizt. Es wird 10 h bei 130°C nachpolymerisiert und abgekühlt.

Zulauf 1: 800 g Vinylcaprolactam

347 g Ethanol

Zulauf 2: 1,5 g t-Butylperpivalat

15 100 g Ethanol

Zulauf 3: 5g Di-t-Butylperoxid

187 g Ethanol

## Beispiel 22

20

Eine Mischung aus 100 g Vinylcaprolactam, 100 g Ethanol, 100 g Dimethiconcopolyol (Wacker Belsil™ DMC 6032) und 0,75 g t-Butylperpivalat werden in einem mit Stickstoff gespülten geschlossenen Kessel auf 70°C aufgeheizt. Dann wird Zulauf 1 innerhalb von 3 h und Zulauf 2 innerhalb 4 h zudosiert. Nach dem Ende von Zulauf 1 wird 1 h nachpolymerisiert. Dann wird Zulauf 3 zugegeben und auf 130°C unter Druck aufgeheizt. Es wird 10h bei 130°C nachpolymerisiert und abgekühlt.

30 Zulauf 1: 800 g Vinylcaprolactam  
347 g Ethanol

Zulauf 2: 1,5 g t-Butylperpivalat  
100 g Ethanol

Zulauf 3: 5g Di-t-Butylperoxid  
35 187 g Ethanol

## Beispiel 23 (Vergleichsbeispiel)

Eine Mischung aus 100 g Vinylcaprolactam, 100 g Ethanol und 0,75 g t-Butylperpivalat werden in einem mit Stickstoff gespülten, geschlossenen Kessel auf 70°C aufgeheizt. Dann wird Zulauf 1 innerhalb von 3 h und Zulauf 2 innerhalb 4 h zudosiert. Nach dem Ende von Zulauf 1 wird 1 h nachpolymerisiert. Dann wird Zulauf 3 zugegeben und auf 130°C unter Druck aufgeheizt. Es wird 10 h bei 45 130°C nachpolymerisiert und abgekühlt.

## 20

Zulauf 1: 800 g Vinylcaprolactam  
347 g Ethanol  
Zulauf 2: 1,5 g t-Butylperpivalat  
100 g Ethanol  
5 Zulauf 3: 5g Di-t-Butylperoxid  
187 g Ethanol

## Beispiel 24

10 Die Polymerlösung aus Beispiel 23 wurde nach der Polymerisation mit 10 Gew.-% eines Silikontensids (Wacker Belsil™ DMC 6032) abgemischt.

15 Filme der Polymere aus den Beispielen wurden durch Aufrakeln der Lösungen oder Dispersionen der Polymere auf Glasplatten hergestellt. An diesen Filmen wurde die Transparenz sowie die Oberflächenrauhigkeit und das Reibungsverhalten der Polymerfilme bestimmt (siehe Tabelle 1).

20 Dabei zeigt sich, daß alle erfindungsgemäßigen Filme transparent sind, und eine besonders glatte Oberfläche mit geringem Reibungswiderstand aufweisen.

25 Filme aus dem Vergleichsbeispiel 7 sind ebenfalls transparent, zeigen jedoch eine rauhere Oberfläche und vor allem auch einen sehr viel höheren Reibungswiderstand. Das gleiche schlechte Reibungsverhalten wird bei Filmen aus den Beispielen 8, 14, 20, 23 und 24 gefunden. Aus den Abmischungen der Beispiele 8 und 24 in analoger Weise hergestellte Filme zeigen eine extrem hohe Klebrigkeit. Die Filme sind sehr weich und zur Verwendung als Film-

30 bildner daher ungeeignet.

Prüfungen der Polymere 1-24 auf Ihre Eignung als Haarbehandlungs-  
mittel zeigen entsprechende Ergebnisse (Tabelle 1). Dazu werden  
35 Haartressen mit einer definierten Menge aus einer Standardformulierung (2 Gew.% des Polymeren, 40 % Dimethylether, 58% Ethanol) der Polymere eingesprührt. Nach dem Trocknen der Haartressen wird die Kämmbarkeit und der Griff an diesen Haarsträhnen beurteilt.  
Die in Gegenwart von Silikontensiden hergestellten erfindungs-  
40 gemäßigen Polymerisate ergeben einen deutlich besseren Griff der behandelten Haarsträhnen als mit den Vergleichspolymeren 7, 14, 20, 23 behandelte Haarsträhnen.

Tabelle 1

	Bei-spiel	Glätte des Films	Transparenz	Kämmbarkeit	Griff
5	1	o	+	o	o
	2	+	+	+	-
	3	+	+	+	o
	4	+	+	+	o
	5	++	+	++	++
10	6	+	+	++	o
	7	--	+	-	--
	8	--	o	--*	--*
	12	+	+	++	++
	13a	+	+	++	+
15	13b	+	+	++	+
	14	-	+	++	o
	21	+	+	+	+
	22	+	+	++	+
	23	-	+	o	-
20	24	--	-	--*	--*

\* aufgrund der viel zu hohen Klebrigkei<sup>t</sup>t wurde auf einen Test an Haartressen verzichtet

25 Die Einträge in der Tabelle haben dabei die folgende Bedeutung:

- ++ = sehr gute Performance
- + = gute Performance
- o = zufriedenstellende Performance
- = nicht zufriedenstellend
- 30 -- = unzureichend

35

40

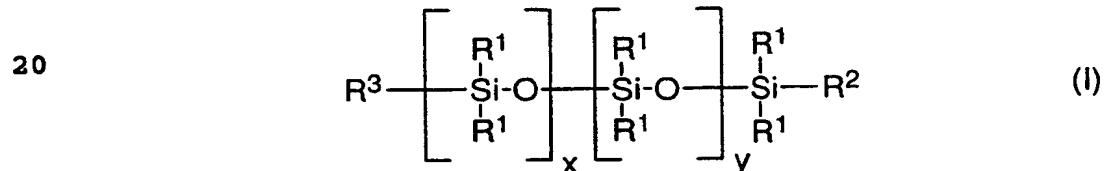
45

## Patentansprüche

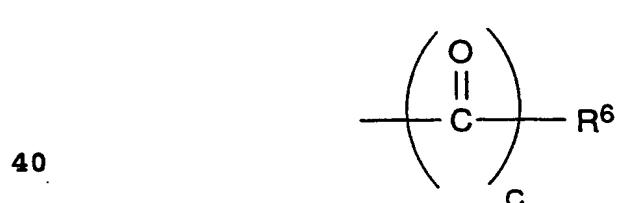
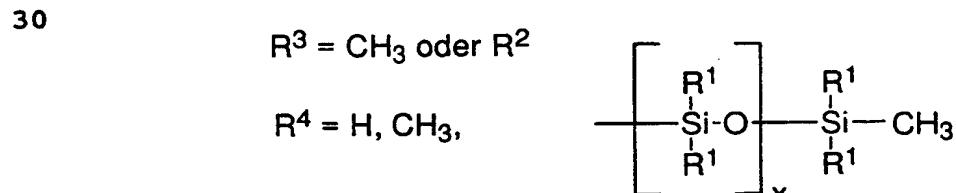
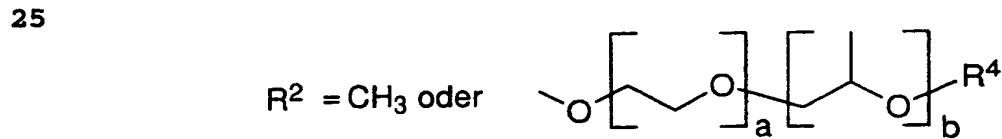
1. Verwendung von Polymeren, die wasserlöslich oder wasserdispergierbar sind oder die, für den Fall, daß sie aus Monomeren mit neutralisierbaren Resten bestehen, in neutralisierter Form wasserlöslich oder wasserdispergierbar sind, die erhältlich sind indem man
- 10 (a) ethylenisch ungesättigte Monomere in Gegenwart von  
 (b) polyalkylenoxid-haltigen Silikonderivaten

radikalisch polymerisiert, für kosmetische Formulierungen.

- 15 2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als polyalkylenoxid-haltige Silikonderivate (b) solche der Formel I verwendet werden:



wobei:

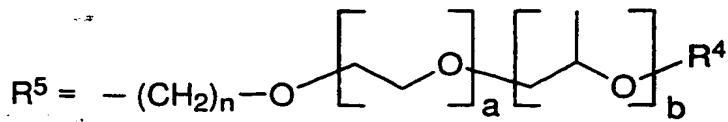


- R<sup>6</sup> ein organischer Rest aus 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, der Amino-, Carbonsäure- oder Sulfonatgruppen enthalten kann oder, für den Fall C=O, auch das Anion einer anorganischen Säure bedeutet,

## 23

und wobei die Reste R<sup>1</sup> identisch oder unterschiedlich sein können, und entweder aus der Gruppe der aliphatischen Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen stammen, cyclische aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 3 bis 20 C-Atomen sind, aromatischer Natur oder gleich R<sup>5</sup> sind, wobei:

10



mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> oder R<sup>3</sup> ein polyalkylenoxidhaltiger Rest nach obengenannter Definition ist,

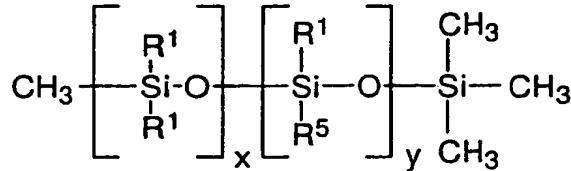
15

und n eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist, x und y ganze Zahlen derart sind, daß das Molekulargewicht des Polysiloxan-Blocks zwischen 300 und 30000 liegt, a,b ganze Zahlen zwischen 0 und 50 sein können mit der Maßgabe, daß die Summe aus a und b größer als 0 ist, und c 0 oder 1 ist.

3. Verwendung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß Formel I folgende Bedeutung besitzt:

25

30



4. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Mengenverhältnisse

35

- (a) 50-99,9 Gew.-% und
- (b) 0,1-50 Gew.-% betragen.

5. Verwendung nach Anspruch 1 - 4 als Haarpflegemittel.

40

45

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>A61K 7/06, C08F 283/12</b>		A3	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 99/04750</b>
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 4. Februar 1999 (04.02.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/04482		(81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 20. Juli 1998 (20.07.98)			
(30) Prioritätsdaten: 197 31 529.1 23. Juli 1997 (23.07.97) DE		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(71) Anmelder ( <i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i> ): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).		(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts: 8. April 1999 (08.04.99)	
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder ( <i>nur für US</i> ): BLANKENBURG, Rainer [DE/DE]; Sudermannstrasse 6, D-67061 Ludwigshafen (DE). DIEING, Reinhold [DE/DE]; Drosselstrasse 5 A, D-67105 Schifferstadt (DE). MÜLLER, Wolfgang [DE/DE]; Martin-Schongauer-Strasse 4c, D-67227 Frankenthal (DE). SANNER, Axel [DE/DE]; Lorscher Ring 2c, D-67227 Frankenthal (DE). SCHEHLMANN, Volker [DE/DE]; Feuerbachstrasse 8a, D-67354 Römerberg (DE). ZEITZ, Katrin [DE/DE]; Bergstrasse 13d, D-67067 Ludwigshafen (DE).			
(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).			

(54) Title: USE OF POLYMERS CONTAINING POLYSILOXANE FOR COSMETIC FORMULATIONS

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON POLYSILOXANHALTIGEN POLYMEREN FÜR KOSMETISCHE FORMULIERUNGEN

## (57) Abstract

The invention relates to a method for producing polymers which are water-soluble or water-dispersible or which, if they consist of monomers with neutralizable radicals, are water-soluble or water-dispersible in the neutralized form, by radically polymerizing a) ethylenically unsaturated monomers in the presence of b) silicone derivatives containing polyalkyleneoxide.

## (57) Zusammenfassung

Verfahren zur Herstellung von Polymeren, die wasserlöslich oder wasserdispersierbar sind oder die, für den Fall, daß sie aus Monomeren mit neutralisierbaren Resten bestehen, in neutralisierter Form wasserlöslich oder wasserdispersierbar sind, indem man (a) ethylenisch ungesättigte Monomere in Gegenwart von (b) polyalkylenoxid-haltigen Silikonderivaten radikalisch polymerisiert.

#### **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauritanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 98/04482

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 6 A61K/06 C08F283/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 A61K C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 740 037 A (RHONE POULENC) 25 April 1997 see claims 1,5,11 ---	1,5
X	EP 0 670 342 A (TH. GOLDSCHMIDT) 6 September 1995 see claims 1,6 ---	1,5
X	EP 0 408 311 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL) 16 January 1991 cited in the application see claims 1,2,15 ---	1,5
A	WO 93 23446 A (PROCTER & GAMBLE) 25 November 1993 see claims 1,11 ---	1,5 -/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

**\* Special categories of cited documents :**

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

12 January 1999

26/01/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Voyiazoglou, D

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Final Application No  
PCT/EP 98/04482

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 582 152 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL) 9 February 1994 see claims 1,3 ---	1,5
A	DE 16 45 569 A (UNION CARBIDE) 30 July 1970 cited in the application see claims 1,4 ---	1
A	EP 0 412 707 A (PROCTER & GAMBLE) 13 February 1991 cited in the application see claim 1 -----	1,5

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/04482

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2740037	A	25-04-1997	NONE	
EP 670342	A	06-09-1995	DE 4407189 A AT 165106 T CA 2142537 A CN 1112945 A DE 59501875 D ES 2115278 T US 5565194 A	07-09-1995 15-05-1998 05-09-1995 06-12-1995 20-05-1998 16-06-1998 15-10-1996
EP 408311	A	16-01-1991	DE 69028742 D JP 2815684 B JP 3128909 A US 5480634 A US 5166276 A	07-11-1996 27-10-1998 31-05-1991 02-01-1996 24-11-1992
WO 9323446	A	25-11-1993	AU 677005 B AU 4243393 A BR 9306363 A CA 2135186 A CN 1081195 A CZ 9402773 A EP 0640105 A FI 945358 A HU 70074 A JP 7508060 T MX 9302865 A NO 944303 A SK 136194 A	10-04-1997 13-12-1993 30-06-1998 25-11-1993 26-01-1994 16-08-1995 01-03-1995 14-11-1994 28-09-1995 07-09-1995 28-02-1994 13-01-1995 09-08-1995
EP 582152	A	09-02-1994	JP 6092825 A KR 9701208 B US 5362485 A	05-04-1994 04-02-1997 08-11-1994
DE 1645569	A	30-07-1970	BE 674322 A FR 1464991 A GB 1132719 A JP 49036960 B NL 6517080 A, B US 3471588 A	15-04-1966 20-03-1967 04-10-1974 30-06-1966 07-10-1969
EP 412707	A	13-02-1991	AU 646397 B AU 6015690 A CA 2022466 A, C CN 1049786 A DE 69006556 D DE 69006556 T DK 412707 T ES 2062384 T FI 98195 B IE 64193 B JP 3128312 A MX 173187 B NZ 234793 A	24-02-1994 07-02-1991 08-02-1991 13-03-1991 24-03-1994 09-06-1994 13-06-1994 16-12-1994 31-01-1997 12-07-1995 31-05-1991 07-02-1994 26-01-1994

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

nationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/04482

A. Klassifizierung des Anmeldungsgegenstandes  
IPK 6 A61K7/06 C08F283/12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 A61K C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>a</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	FR 2 740 037 A (RHONE POULENC) 25. April 1997 siehe Ansprüche 1,5,11 ---	1,5
X	EP 0 670 342 A (TH. GOLDSCHMIDT) 6. September 1995 siehe Ansprüche 1,6 ---	1,5
X	EP 0 408 311 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL) 16. Januar 1991 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1,2,15 ---	1,5
A	WO 93 23446 A (PROCTER & GAMBLE) 25. November 1993 siehe Ansprüche 1,11 ---	1,5
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- <sup>b</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
12. Januar 1999	26/01/1999
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Voyiazoglou, D

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 582 152 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL) 9. Februar 1994 siehe Ansprüche 1,3 ---	1,5
A	DE 16 45 569 A (UNION CARBIDE) 30. Juli 1970 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1,4 ---	1
A	EP 0 412 707 A (PROCTER & GAMBLE) 13. Februar 1991 in der Anmeldung erwähnt siehe Anspruch 1 -----	1,5

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

 :ales Aktenzeichen  
**PCT/EP 98/04482**

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
FR 2740037	A	25-04-1997	KEINE		
EP 670342	A	06-09-1995	DE	4407189 A	07-09-1995
			AT	165106 T	15-05-1998
			CA	2142537 A	05-09-1995
			CN	1112945 A	06-12-1995
			DE	59501875 D	20-05-1998
			ES	2115278 T	16-06-1998
			US	5565194 A	15-10-1996
EP 408311	A	16-01-1991	DE	69028742 D	07-11-1996
			JP	2815684 B	27-10-1998
			JP	3128909 A	31-05-1991
			US	5480634 A	02-01-1996
			US	5166276 A	24-11-1992
WO 9323446	A	25-11-1993	AU	677005 B	10-04-1997
			AU	4243393 A	13-12-1993
			BR	9306363 A	30-06-1998
			CA	2135186 A	25-11-1993
			CN	1081195 A	26-01-1994
			CZ	9402773 A	16-08-1995
			EP	0640105 A	01-03-1995
			FI	945358 A	14-11-1994
			HU	70074 A	28-09-1995
			JP	7508060 T	07-09-1995
			MX	9302865 A	28-02-1994
			NO	944303 A	13-01-1995
			SK	136194 A	09-08-1995
EP 582152	A	09-02-1994	JP	6092825 A	05-04-1994
			KR	9701208 B	04-02-1997
			US	5362485 A	08-11-1994
DE 1645569	A	30-07-1970	BE	674322 A	15-04-1966
			FR	1464991 A	20-03-1967
			GB	1132719 A	
			JP	49036960 B	04-10-1974
			NL	6517080 A, B	30-06-1966
			US	3471588 A	07-10-1969
EP 412707	A	13-02-1991	AU	646397 B	24-02-1994
			AU	6015690 A	07-02-1991
			CA	2022466 A, C	08-02-1991
			CN	1049786 A	13-03-1991
			DE	69006556 D	24-03-1994
			DE	69006556 T	09-06-1994
			DK	412707 T	13-06-1994
			ES	2062384 T	16-12-1994
			FI	98195 B	31-01-1997
			IE	64193 B	12-07-1995
			JP	3128312 A	31-05-1991
			MX	173187 B	07-02-1994
			NZ	234793 A	26-01-1994